

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035266 A1(51) 国際特許分類⁷: B24C 1/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013178

(22) 国際出願日: 2003年10月15日 (15.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-300765

2002年10月15日 (15.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 名古屋大学長 (PRESIDENT OF NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒464-8601 愛知県 名古屋市 千種区不老町 Aichi (JP). 新東工業株式会社 (SHITOKOGYO LTD.) [JP/JP]; 〒466-0833 愛知県 名古屋市 中村区名駅三丁目28番12号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 坂 公恭 (SAKA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒487-0017 愛知県 春日井市 高座台1丁目5番53 Aichi (JP). 文元振 (MOON, Won-Jin) [KR/JP]; 〒812-0063 福岡県 福岡市 東区原田4-6-19 フローレスきやま2-403号室 Fukuoka (JP). 内村 勝次 (UCHIMURA, Shouji) [JP/JP]; 〒458-0833 愛知県 名古屋市 緑区青山二丁目145番地2 Aichi (JP). 伊藤 俊朗 (ITO, Toshiro) [JP/JP]; 〒442-0068 愛知県 豊川市 諏訪4丁目61番地 Aichi (JP).

(74) 代理人: 宮本晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

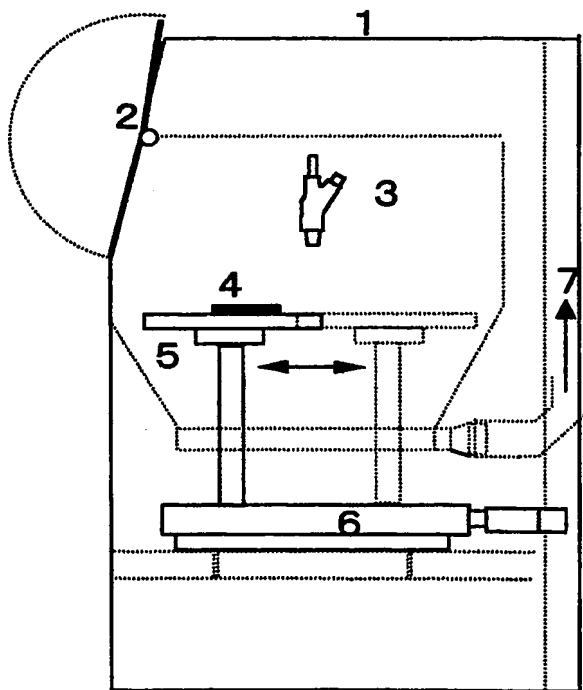
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING TOUGHNESS OF SURFACE OF CERAMIC AND CERAMIC ARTICLE

(54) 発明の名称: セラミックスの表面強靱化方法及びセラミックス製品

(57) Abstract: A method for improving the toughness of the surface of a ceramic article, characterized in that the ceramic article is subjected to a plastic working wherein a dislocated structure is formed on the surface thereof, the structure being in a straight line form and covering uniformly over the whole of the ceramic article and having a dislocation density of 1×10^4 to $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, by the use of a jet material comprising fine particles having a convexly curved surface and having an average particle size of $0.1 \mu\text{m}$ to $200 \mu\text{m}$ and a Vickers hardness (HV) of 500 or more and of a hardness (HV) of the ceramic article + 50 or less; and a ceramic article which has a dislocated structure being in a straight line form and covering uniformly over the whole of the surface thereof and having a dislocation density of 1×10^4 to $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.(57) 要約: セラミックス製品に、ピッカース硬度(HV)500以上で前記セラミックス製品の硬度+50(HV)以下の平均粒子サイズ $0.1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる投射材を用いて、前記セラミックス製品に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の転位組織を表面に形成させる塑性加工をすることと特徴とする前記セラミックス製品の強靱化方法、および表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の転位組織を有するセラミックス製品。

WO 2004/035266 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

1

明 細 書

セラミックスの表面強靱化方法及びセラミックス製品

技術分野

本発明は、セラミックス製品を前記セラミックス製品の硬度以下の表面が凸曲面の、換言すればエッジを有しない微粒子からなる噴射材を用いて、常温の塑性加工、すなわちショットブラスト処理によって、製品表面近傍に均一に分布した直線状の転位組織を形成させて前記セラミックス製品の表面を強靱化する方法、特に塑性加工（ショットブラスト処理）後の熱処理を要することなく前記セラミックス製品を塑性加工のみで表面を強靱化する方法、および製品表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させたことを特徴とする表面強靱化セラミックス製品に関する。

背景技術

セラミックス製品は、熱安定性、高温強度、高硬度、高弾性率、絶縁性、圧電性、耐腐食性などに優れているので、多くの分野で利用されている。しかしながら、セラミックスは硬くて脆いという欠点があるために、前記特性を生かして利用されている製品分野、具体的にはガスタービン、自動車などの熱機関用の部品、パネ、歯車など機械構造用要素部品、さらには、シリコンウエハ、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG）、サファイヤなど単結晶素材、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）など多結晶素材を用いたセンサー、アクチュエータ素子、

マイクロマシン部品などにおいて、実用上では製品寿命や機械的信頼性が金属と比較すると極めて劣っていることが課題となっている。

ところで、結晶材料に変形と共に結晶内に転位などの格子欠陥を蓄積させる加工硬化は、結晶材料の最も一般的な強靱化方法である。しかしながら、前記強靱化方法は、塑性変形によって転位などの格子欠陥を大量に結晶材料中に導入することが可能な金属材料のような延性材料では広く利用できるけれども、脆性材料では塑性変形が不可であると考えられていた。近年、坂 公恭、文元振らは、脆性結晶材料の新規な表面強靱化方法として、脆性結晶材料表面に室温において圧子等を用いて溝幅 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の微細圧痕を $500 \sim 10,000$ 個/ mm^2 の密度で打ち込んだ後、 $0.5 T_M$ （但し、 T_M は融点の絶対温度）以上 T_M 未満の雰囲気中で前記圧痕が実質的に消失すると同時に転位亜粒界を導入する方法を初期に開発した（W.-J. MOON, and H. SAKA, PHILOSOPHICAL MAGAZINE LETTERS, 2000, VOL. 80, NO. 7, 461-466、文献 1）。また、更に、坂 公恭、内村 勝次、森光 英樹らは、前記初期の技術に対して、熱処理前の工程を塑性加工（ショットブラスト処理）の技術を用いて行う改良技術を提案している（WO 02/24605 A1、特に第 8 頁～第 19 頁の実施例参照、文献 2）。

しかしながら、前記何れの技術も、表面組織の塑性加工（ショットブラスト処理）と前記加工後の熱処理が必須であり、2 工程の処理の組み合わせが必須である。したがって、処理工程の管理を両者の組み合わせとの関連で行わなければならないという複雑さと、かなり高い温度に加熱する必要があることによる、前記加

熱による製品寸法の変化、特性の変化といった、製品の安定性、信頼性の面での問題、およびエネルギー消費の問題などがあることから技術的改善が残されていた。

本発明の課題は、前記従来技術の欠点を取り除いた、セラミックス製品の表面強靱化方法を提供することであり、更には、熱処理を要しない表面強靱化方法により得られる特有の特性を持つセラミックス製品を提供することである。前記課題を解決するために、本発明者らは、従来の塑性加工（ショットブラスト処理）に使用される、噴射材のHV硬度、形状、塑性加工（ショットブラスト処理）条件などの多くのファクターを変えた膨大な試行錯誤の実験の中から、驚くべきことに、従来の熱処理を要することなく、被処理セラミックス製品に微細亀裂を発生させることなく表面強靱化をもたらす均一に分布した直線状の転位のみを導入できることを見出した。また、本発明の表面強靱化方法によりセラミックス製品の表面に形成される透過電子顕微鏡観察による組織は、前記従来技術の塑性加工（ショットブラスト処理）と熱処理により形成される透過電子顕微鏡観察による組織とは全く異なることが分かった。前記発見により本発明の課題を解決することができた。

発明の開示

本発明の第1は、(1) セラミックス製品に、ビッカース硬度(HV) 500以上で前記セラミックス製品の硬度+50(HV)以下の平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記セラミックス製品の表面に

均一に分布した直線状の転位組織を形成させる常温塑性加工をすることを特徴とする前記セラミックス製品の表面強靱化方法である。好ましくは、(2) 塑性加工を噴射圧 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 、噴射速度 $20 \text{ m/sec} \sim 250 \text{ m/sec}$ 、噴射量 $50 \text{ g/分} \sim 800 \text{ g/分}$ 、噴射時間 0.1 秒/cm^2 以上 60 秒/cm^2 以下で行う前記(1)に記載のセラミックス製品の表面強靱化方法であり、より好ましくは、(3) セラミックス製品の表面に存在する均一に分布した直線状の転位の転位密度が、 $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の範囲である前記(1)または(2)に記載のセラミックス製品の表面強靱化方法である。なお、ここで言うところの常温塑性加工とは、塑性加工を実施する環境が常温下であることを指しているだけで、塑性加工後の製品表面は噴射材の運動エネルギーの一部を得て、微視的には常温以上に昇温している。

本発明の第2は、セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とするセラミックス製品である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の常温塑性加工を実現する噴射処理を行うための装置の概念図である。1は前記装置のキャビネットであり、2はキャビネットの扉である。

第2図は、本発明の表面強靱化方法により得られた均一に分布した直線状の転位が形成された組織の透過電子顕微鏡写真であり、(B)は(A)のマーク部分の拡大図である。

第3図は、前項技術として説明した、従来技術の塑性加工(シ

ショットブラスト処理)と熱処理により形成された転位セル(網目状)組織の透過電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 第1図は本発明の常温塑性加工を実現する噴射処理を行うための装置で、微粒子の定量供給により加工精度の安定化が可能な新東ブレーター(株)製マイクロブラスターMBI型装置(ノズル径: $8\phi\text{mm}$ 、噴射距離: 150mm)の概念図である。

本発明での塑性加工(ショットブラスト処理)は、被処理セラミックス製品の表面に疵をつけない様に、また、噴射処理に使用する微粒子の表面形状、前記粒子の被処理セラミックス製品を構成するセラミックスの硬度に対する相対値が前記従来技術とは異なる。前記相違との関連でもたらされる、前記被処理セラミックス製品の表面に形成されるセラミックスの組織が従来の塑性加工と熱処理により形成されるセラミックスの組織とは顕著な相違が見られることから、本発明の塑性加工は機能的には「表面強靱化組織形成噴射処理」と言うことができる。

噴射材微粒子の硬度について、セラミックス製品のビッカース硬度+50(HV)以下とした上限の限定はチッピングの発生などの不都合が起こらない範囲を限定するものである。

被処理セラミックス製品により異なる塑性加工噴射材は、第1図では板状セラミックス製品4であるからX-Y方向に移動可能なテーブル5からなる製品保持部材により保持された被処理セラミックス製品に向けて、噴射ノズル3から噴射圧、塑性加工噴射

材の噴射量Bなどを制御して噴射される。噴射ノズルをX-Y方向に移動可能としても同様の効果が得られる。使用された塑性加工噴射材は回収装置7により回収され、劣化したブラスト材と分離され、再使用される。

噴射材は、気体と共にまたは液体ホーニングのように液体と共に噴射することができる。

噴射速度 $20\text{ m/sec} \sim 250\text{ m/sec}$ の限定は、噴射加工を破壊靱性値の測定時の条件の、噴射材を試料表面に垂直に噴射するときの条件である。また、噴射速度の下限は塑性加工（ショットブラスト）処理の作業性の観点からの限定であり、上限はチッピングの発生などの不都合が起こらない範囲を限定するものである。

本発明で使用される塑性加工噴射材は、被処理セラミックス製品の硬度以下である、被処理セラミックス製品の表面に疵をつけず、過度に摩耗させない凸曲面の、エッジを有しない微粒子が好ましい。さらには、微粒子は球形であることが好ましい。

塑性加工噴射材の粒径も被処理セラミックス製品の破壊靱性値 K_{Ic} の向上に関連する重要なファクターである。また、粒径は小さいほど表面形状が複雑なセラミックス製品の本発明の塑性加工による処理が容易になる。

前記機能的には表面強靱化組織形成塑性加工である塑性加工噴射処理は、塑性加工噴射材のサイズ、硬度、噴射圧、噴射量、又はこれらの組み合わせを変えた2以上の工程とする変形も可能であり、被加工セラミックス製品に要求される特性を考慮して設計することが好ましい。

本発明の強靱化加工法により製造された強靱化セラミックス製

品の特性を調べるのに用いられた測定機器などを説明する。

a. 転位密度およびその組織：TEM観察用の薄膜試料は集束イオンビーム装置（Hitachi F-2000）で作製し、透過型電子顕微鏡（TEM）、日本電子㈱製JEOL-200CX（加速電圧200kV）により組織観察を行った。転位密度は、単位体積あたりの転位の長さを求めることによって得られ、具体的には、（1）薄膜試料の厚さを測定、（2）転位密度を測定する場所のTEM観察像を得る、（3）TEM観察像から単位面積に含まれる転位の長さを測定する、という過程を経て転位密度を測定した。

b. 破壊靱性値の測定；JIS R 1607に記載の破壊靱性試験法（IF法）により、破壊靱性値を測定した。

試験片は、先ず表面粗さ0.2S以下となるように#600, #1000, #3000のダイヤ研磨紙、さらに1μアルミナ懸濁液で順次研磨処理した。

ビッカース硬度計を使用し、押し込み荷重条件を試験片材質の種類により最適値、100gf、200gf、300gf、500gf、5kgf、及び10kgfの条件から選択した。荷重保持時間は15secとした。

圧痕長さと圧痕4角から発生する亀裂長さ（2c、単位 m）を測定することによって破壊靱性値を、下記の計算式により算出した。

$$K_{Ic} = 0.018 (E/HV)^{1/2} (P/c^{3/2})$$

ここで、 K_{Ic} は破壊靱性値（MPa・m^{1/2}）、Eはヤング率（Pa）、HVはビッカース強度（Pa）、Pは押し込み荷重（N）、

c は亀裂長さの半分 (m) である。

実施例

ここでの説明は、本発明をより理解し易くするだけの目的であり、本発明を限定的に解釈するためのものではない。

実施例 1 ～ 4、比較例 1

被処理セラミックス製品としては、硬さ 1 3 7 0 H V，曲げ強度 1 1 1 5 M P a であるファインセラミックスセンター製リファセラム、幅 4 m m × 長さ 4 0 m m × 厚さ 3 m m の板状窒化珪素からなるもの（窒化珪素 A という）を用いた。

塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、T E M 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 1 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の窒化珪素 A の品質特性結果を示す。勿論実際の塑性加工（ショットブラスト）においては製品の表面に対して傾斜をもって噴射加工を行っても良いし、製品の表面形状との関連で噴射角度を選択できる。傾斜をもって噴射加工する場合には、被加工表面に対する塑性加工（ショットブラスト）の効果は、被加工面に対して垂直成分が発揮するから、噴射力など塑性加工（ショットブラスト）条件を傾斜した分だけ調整することが必要になる。

表1 窒化ケイ素Aの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 $/cm^2$	破壊靱性値 K_{Ic} $MPa \cdot m^{1/2}$	K_{Ic} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/ min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm^2	処理前	処理後				
比較 例	窒化珪素A	1370	1115	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.39	1.00
実施 例	窒化珪素A	1370	1115	ジルコ ン	200	810	0.35	400	50	12	0.038	0.046	1380	3.9×10^{10}	7.12	1.11
実施 例	窒化珪素A	1370	1115	アルミ ナ	250	1300	0.4	400	50	2	0.038	0.067	1410	8.2×10^{12}	9.40	1.47
実施 例	窒化珪素A	1370	1115	ジルコ ニア	50	1380	0.4	600	70	4	0.039	0.050	1422	6.3×10^{13}	15.10	2.36
実施 例	窒化珪素A	1370	1115	ジルコ ニア	90	1380	0.4	600	60	4	0.039	0.063	1460	8.9×10^{13}	クラック発生 しないので 算出不能	

10

表1の結果から、本発明処理品（実施例1～4）の破壊靱性値は、常温の塑性加工（ショットブラスト）後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる（比較例1との対比）。特に、窒化ケイ素A供試材実施例3および窒化ケイ素A供試材実施例4の破壊靱性値の改善率向上は特に顕著である。供試材実施例3では2.4倍の破壊靱性値の改善率となり、さらに実施例4では、試料表面にダイヤモンド圧子を打込んだ後、その圧痕4角から発生するはずのクラックが認められず、その結果、前記破壊靱性値の算出式に代入すべき c （亀裂長さの半分）が零となり、破壊靱性値が計算上無限大となるほどの強靱化が達成されている。このような顕著な破壊靱性値の改善は全く予想できなかったことであり、今回開発した強靱化方法が如何に革新的かを示すものである。また、本発明処理品は、試料表面に形成される転位密度が大きくなるにつれて高硬度化することが認められる。

実施例5～10、比較例2

被処理セラミックス製品としては、硬さ1380HV、曲げ強度1100MPaの日本特殊陶業製の13mm×13mm×5mm、板状窒化珪素（窒化珪素B）を用いた。塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表2に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の窒化珪素Bの品質特性結果を示す。

表2 窒化ケイ素Bの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さ		硬さ	転位密度	破壊靱性値	K _{IC} の改善率
	材質	硬さ HV	曲げ強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/min	噴射速度 m/s	噴射時間 sec/ cm^2	処理前	処理後	HV (処理後)	/ cm^2	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	
比較例	窒化珪素B	1380	1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.64	1.00
実施例	窒化珪素B	1380	1100	ジルコ	200	810	0.4	400	50	12	0.012	0.137	1482	3.9×10^{10}	5.83	1.03
実施例	窒化珪素B	1380	1100	ジルコ	200	810	0.4	400	50	24	0.011	0.189	1474	2.9×10^{11}	6.33	1.12
実施例	窒化珪素B	1380	1100	ムライ	100	1020	0.2	400	45	12	0.012	0.344	1430	7.7×10^{12}	9.69	1.72
実施例	窒化珪素B	1380	1100	ムライ	100	1020	0.4	400	60	12	0.012	0.587	1555	5.4×10^{12}	9.87	1.75
実施例	窒化珪素B	1380	1100	ムライ	100	1020	0.4	400	60	36	0.012	0.806	1545	3.1×10^{13}	—*)	—
実施例	窒化珪素B	1380	1100	ジルコニア	50	1380	0.2	600	50	4	0.012	0.188	1508	6.3×10^{13}	13.80	2.45

*) チッピングの発生のため測定不可

1 2

表 2 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、窒化ケイ素 A 材の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。なお、ショットブラスト処理後の試料表面に非常に高い転位密度が形成されている供試材実施例 9 は、試料表面にチッピングが生じ、破壊靱性値の測定は不可能であった。これは、転位の数が多くなると転位間の反応のため亀裂が発生し、ショットブラスト時にチッピングが生じやすくなったためと考えられる。

実施例 1 1 ～ 1 4 , 比較例 3

被処理セラミックス製品としては、硬さ 1 0 9 0 H V の電気化学工業製の幅 7 m m × 長さ 2 0 m m × 厚さ 0 . 6 m m 板状窒化アルミからなるものを用いた。

塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、T E M 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 3 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の窒化アルミの品質特性結果を示す。

表3 窒化アルミの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材		噴射条件				表面粗さRa		硬さHV (処理後)	転位密度 /cm ²	破壊靱性値 K _{IC} MPa・m ^{1/2}	K _{IC} の 改善率
	材質	硬さHV	曲げ強度MPa	材質	サイズ μm	硬度HV	噴射圧 MPa	噴射量 g/min	噴射速度 m/s	噴射時間 sec/cm ²	処理前	処理後			
比較例	窒化アルミ	1060	390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.03	1.00
実施例	窒化アルミ	1060	390	ジルコニ	50	810	0.15	400	45	4	0.185	0.223	1.9 × 10 ⁹	3.66	1.21
実施例	窒化アルミ	1060	390	ジルコニ	200	810	0.15	400	30	4	0.187	0.219	7.8 × 10 ¹¹	4.90	1.62
実施例	窒化アルミ	1060	390	ムライト	100	1020	0.13	300	40	0.4	0.174	0.237	9.2 × 10 ⁸	3.41	1.13
実施例	窒化アルミ	1060	390	ジルコニア	50	1380	0.14	600	50	0.4	0.189	0.607	2.9 × 10 ⁸	- *	-

*) チッピングの発生のため測定不可

1 4

表 3 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、窒化ケイ素 A 材、B 材の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。なお、供試材実施例 1 4 は、窒化ケイ素 B 供試材実施例 9 と同様、ショットブラスト処理後の試料表面に非常に高い転位密度が形成されて試料表面にチッピングが生じ、破壊靱性値の測定が不可能であった。これは、転位の数が多くなると転位間の反応のため亀裂が発生し、ショットブラスト時にチッピングが生じやすくなったためと考えられる。

実施例 1 5 ～ 1 7、比較例 4

被処理セラミックス製品としては、アルミナ、 Al_2O_3 : 99.5 % の新東ビーセラックス(株)製の $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の板状アルミナからなるものを用いた。塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 4 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後のアルミナの品質特性結果を示す。

表4 アルミナの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理 後)	転位 密度 /cm ²	破壊靱性値 K _{IC} MPa・m ^{1/2}	K _{IC} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm ²	処理前	処理後	—	—	測定不可 (*)	—
比較例	4 アルミナ	1700	375	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
実施例	15 アルミナ	1700	375	ジルコ ン	200	810	0.35	400	50	12	0.233	0.249				
実施例	16 アルミナ	1700	375	ムライ ト	100	1020	0.35	400	60	12	0.209	0.287				
実施例	17 アルミナ	1700	375	ジルコ ニア	50	1380	0.15	600	50	4	0.259	0.263				

*) 鏡面研磨仕上がりができず、測定不可。(研磨面から新たに微小な穴が発生するため)

1 6

表 4 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、上記の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。特に、アルミナ供試材実施例 1 7 の破壊靱性値は 1 0 . 9 2 で、これは、靱性が高いと認識されている窒化ケイ素の破壊靱性値 5 ～ 9 を超えるという、驚くべき強靱化効果が達成されている。

実施例 1 8 ～ 2 2 、 比較例 5

被処理セラミックス製品としては、硬さ 1 6 3 0 H V の M T I C corporation 製の幅 1 0 m m × 長さ 1 0 m m × 厚さ 1 . 0 m m の単結晶アルミナからなるものを用いた。塑性加工（ショットブラスト）は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、T E M 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 5 に塑性加工（ショットブラスト）条件及び処理前後の単結晶アルミナの品質特性結果を示す。また、本発明処理後の透過電子顕微鏡写真像を、組織の拡大図と共に示す。図 2 の拡大図（B）には、横方向に伸びた転位組織が見られ、本明細書ではこの組織を、直線状の転位組織と表現する。図 3 は、前記表面強靱化処理で形成される転位組織比較のために添付した、前記従来技術を用いて形成した被処理セラミックス製品の透過電子顕微鏡写真像を示す。図 3 には、網目状の転位セル組織が見られ、前記 2 図の転位組織と顕著な違いが見られる。

本発明処理後のセラミックス製品は、最表面から深さ方向 3 0 μ m の範囲に直線状の転位組織を有している。また、この直線状の転位の転位密度は、最表面から深くなるにつれて低くなり、つ

17

まり最表面で最大となっている。その最大の転位密度は 1×10^8
 $\sim 9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の範囲となっている。

表5 単結晶アルミナの破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 $/\text{cm}^2$	破壊靱性値 K_{Ic} $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	K_{Ic} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/ min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm^2	処理前	処理後	—	—	—	—
比較 例	単結晶 アルミナ	1630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00	—
実施 例	単結晶 アルミナ	1630	—	—	100	1020	0.3	80	65	1.2	0.011	0.035	1653	1.2×10^8	2.38	1.06
実施 例	単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	1.2	0.009	0.055	1826	6.0×10^8	2.56	1.14
実施 例	単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	3.6	0.011	0.052	1944	2.7×10^9	3.10	1.38
実施 例	単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	6	0.012	0.063	2033	1.6×10^{10}	3.73	1.67
実施 例	単結晶 アルミナ	1630	—	ムライ ト	100	1020	0.45	80	85	12	0.010	0.057	2347	1.0×10^{12}	クラック発生し ないので算 出不能	—

表 5 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、上記の試験結果と同様、常温の塑性加工（ショットブラスト）後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。特に、単結晶アルミナ供試材実施例 2 2 の破壊靱性値の改善率向上は特に顕著で、窒化ケイ素 A 供試材実施例 4 と同様、試料表面にダイヤモンド圧子を打込んで得られる圧痕 4 角から発生するクラックが発生しないため、破壊靱性値が算出できないほどの強靱効果が得られている。

また、単結晶アルミナ供試材実施例 1 9 から単結晶アルミナ供試材実施例 2 2 の結果より、噴射時間が長くなるにつれて、破壊靱性値の改善率が向上することがわかる。これは、噴射時間とともに製品表面に形成される直線状の転位の転位密度が大きくなったことによるものである。

第 2 図、特に拡大図（B）より、本発明で処理した試料表面には、塑性変形が均質に起きたことによる、均一に分布した直線状の転位組織が観察される。図中、黒く見える直線状のものが転位であり、製品表面に近いほど、転位が集積した塊状の黒い部分が多くなっている。なお、第 2 図において、製品表面に白く見える部分があるが、これは、白く見える部分の結晶が黒く見える部分の結晶に対してわずかに回転しているため観察条件が合わず、その結果白く見えているだけで、観察条件を合わせればこの部分も黒く見えるようになり、転位の存在が確認できる。他方、第 3 図の前記従来技術を用いて形成した被処理セラミックス製品の透過電子顕微鏡の写真像では、塑性加工後の加熱処理によって、転位組織は安定配列の網目状の転位セル組織となっている。ここでは、

20

黒い網目状の部分に転位が集積して転位密度が高くなっており、白い部分は転位が存在しない領域となっている。なお、この白い部分は転位が存在しないので、観察条件を変えても黒くなることはない。このように、本発明の表面強靱化方法により得られる組織は、従来技術で得られる組織と顕著な違いが認められる。

実施例 23 ～ 26、比較例 6

被処理セラミックス製品としては、大村耐火(株)製の 6 mm × 6 mm × 20 mm の角棒状炭化珪素 (SiC : 99.9%) からなるものを用いた。塑性加工 (ショットブラスト) は、試料表面に厚み方向から垂直に噴射加工を行い、TEM 観察による転位密度の測定及び破壊靱性値を測定した。表 6 に塑性加工 (ショットブラスト) 条件及び処理前後の炭化珪素の品質特性結果を示す。

表6 炭化珪素の破壊靱性値測定結果

No	試料			噴射材			噴射条件				表面粗さRa μm		硬さ HV (処理後)	転位 密度 $/cm^2$	破壊靱性値 K_{Ic} $MPa \cdot m^{1/2}$	K_{Ic} の 改善率
	材質	硬さ HV	曲げ 強度 MPa	材質	サイズ μm	硬度 HV	噴射 圧 MPa	噴射 量 g/ min	噴射 速度 m/s	噴射 時間 sec/ cm^2	処理前	処理後				
比較 例	炭化珪素	2700	610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.10	1.00
実施 例	炭化珪素	2700	610	ジルコ ン	200	810	0.35	400	50	12	0.277	0.280	2710	3.6×10^8	4.18	1.02
実施 例	炭化珪素	2700	610	ジルコ ニア	90	1380	0.15	400	45	4	0.281	0.303	2744	6.9×10^{10}	5.78	1.41
実施 例	炭化珪素	2700	610	アルミ ナ	100	1500	0.15	400	45	4	0.266	0.343	2770	1.3×10^{11}	6.36	1.55
実施 例	炭化珪素	2700	610	アルミ ナ	100	1500	0.35	400	60	4	0.269	0.382	2790	8.1×10^{12}	7.50	1.83

2 2

表 6 の結果より、本発明処理品の破壊靱性値は、上記の試験結果と同様、常温のショットブラスト処理後に試料表面に形成される転位密度にほぼ比例し改善されることがわかる。

産業の利用可能性

以上述べたように、本発明により、簡易、省エネルギー型のセラミックス製品の表面強靱化方法を提供することができ、熱処理を必用としない点で、処理前のセラミックス製品の熱処理による特性の劣化を起こさせることなく前記新規表面組織が形成され表面の強靱性が向上した新規セラミックス製品を提供することができた、という優れた効果がもたらされた。セラミックスが利用できる製品分野が大きく広げられることが期待できる。

2 3

請 求 の 範 囲

1. セラミックス製品に、ビッカース硬度（HV）500以上で前記セラミックス製品の硬度+50（HV）以下の平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の表面が凸曲面の微粒子からなる噴射材を用いて、前記セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位組織を形成させることを特徴とする前記セラミックス製品の表面強靱化方法。

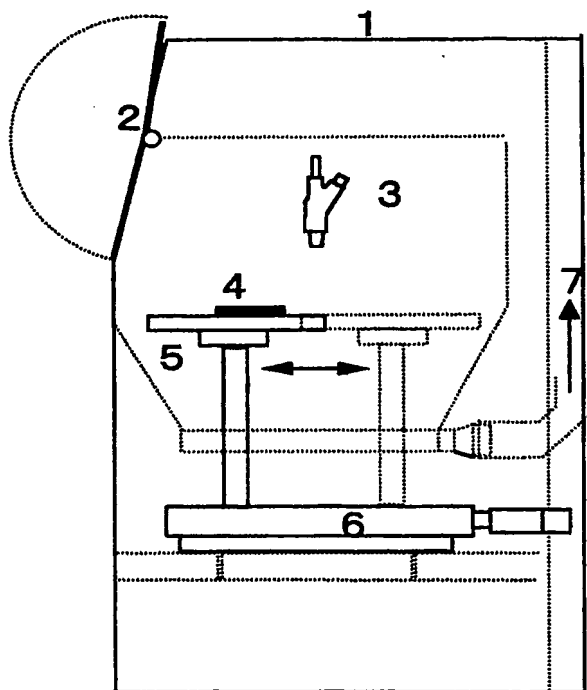
2. 塑性加工を噴射圧 $0.1\sim 0.5\text{MPa}$ 、噴射速度 $20\text{m/sec}\sim 250\text{m/sec}$ 、噴射量 $50\text{g/分}\sim 800\text{g/分}$ 、噴射時間 0.1秒/cm^2 以上 60秒/cm^2 以下で行う請求の範囲1に記載のセラミックス製品の表面強靱化方法。

3. セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の範囲となる転位組織を形成する請求の範囲1または2に記載のセラミックス製品の表面強靱化方法。

4. セラミックス製品の表面に均一に分布した直線状の転位の転位密度が $1\times 10^4\sim 9\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ の組織を有することを特徴とするセラミックス製品。

1 / 2

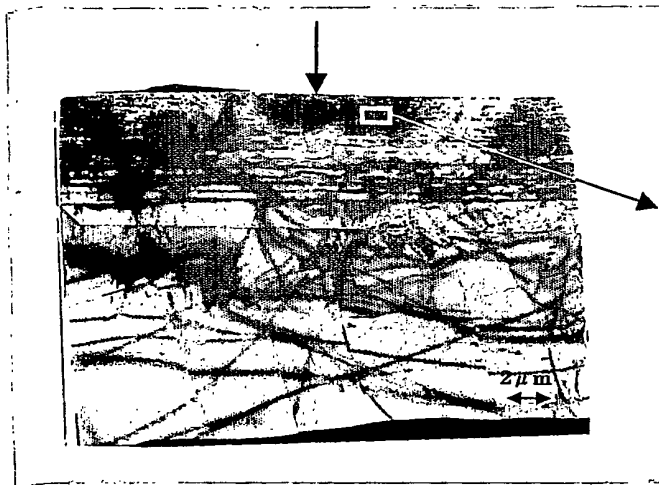
第 1 図



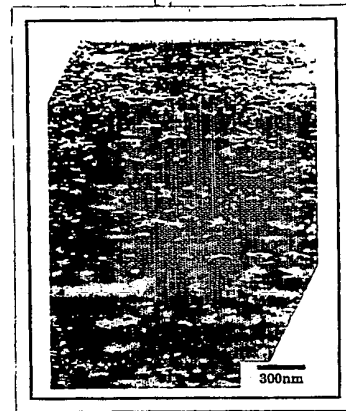
2 / 2

第 2 図

製品表面



(A)



(B)

第 3 図

製品表面



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B24C1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B24C1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/24605 A1 (SAKA Hiroyasu), 28 March, 2002 (28.03.02), Full text & EP 1329440 A1	1-4
Y	JP 2001-181099 A (Japan Science and Technology Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2004 (20.01.04)Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B24C1/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B24C1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 02/24605 A1 (SAKA Hiroyasu) 2002.03.28 全文 & EP 1329440 A1	1-4
Y	JP 2001-181099 A (科学技術振興事業団) 2001.07.03 全文 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.01.2004

国際調査報告の発送日

03.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀川一郎

3C

8325

電話番号 03-3581-1101 内線 3322